

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : B05D 7/00, 3/06, 5/00		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/26732
			(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 3. Juni 1999 (03.06.99)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP98/07070		(81) Bestimmungsstaaten: BR, CA, JP, MX, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
(22) Internationales Anmeldedatum: 5. November 1998 (05.11.98)			
(30) Prioritätsdaten: 197 51 479.0 20. November 1997 (20.11.97) DE 197 57 083.6 20. Dezember 1997 (20.12.97) DE		Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.	
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HERBERTS GESELLSCHAFT MIT BESCHRÄNKTER HAF- TUNG [DE/DE]; Christbusch 25, D-42285 Wuppertal (DE).			
(72) Erfinder; und			
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): MAAG, Karin [DE/DE]; Am Heidwinkel 7c, D-45721 Haltern (DE). LÖFFLER, Hel- mut [DE/DE]; Gottfried-Keller-Strasse 2-4, D-50321 Brühl (DE). LENHARD, Werner [DE/DE]; Kohlstrasse 176b, D-42109 Wuppertal (DE). KURZ, Christine [DE/DE]; Pfaf- fenberger Weg 30, D-42659 Solingen (DE). KRUMPOLT, Frank-Jürgen [DE/DE]; Starenstrasse 103, D-42389 Wup- pertal (DE). REKOWSKI, Volker [DE/DE]; Im Stengelken 6, D-44892 Bochum (DE).			
(74) Anwalt: TÜRK GILLE HRABAL; Brucknerstrasse 20, D-40593 Düsseldorf (DE).			
(54) Title: METHOD FOR MULTI-LAYERED COATING OF SUBSTRATES			
(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR MEHRSCICHTIGEN LACKIERUNG VON SUBSTRATEN			
(57) Abstract			
<p>The invention relates to a method for multi-layered coating of substrates, whereby a colour and/or effect giving base enamel coating agent is applied to a substrate which has been optionally pre-coated with a ground coating agent and/or filler coating agent and/or other coating agents, whereupon a varnish coating is subsequently applied to the colour and/or effect giving base enamel coating. According to the inventive method, the colour and/or effect giving base enamel coating agent contains bonding agents which harden by means of radical and/or cationic polymerisation under the effect of high-power radiation.</p>			
(57) Zusammenfassung			
<p>Verfahren zur Herstellung einer mehrschichtigen Lackierung, bei dem auf ein gegebenenfalls mit einem Grundierungs- und/oder Füllerbeschichtungsmittel und/oder weiteren Beschichtungsmitteln vorbeschichtetes Substrat ein farb- und/oder effektgebendes Basis- lackbeschichtungsmittel aufgebracht wird und anschliessend auf die farb- und/oder effektgebende Basislackschicht eine Klarlackschicht appliziert wird, bei dem als farb- und/oder effektgebendes Basislackbeschichtungsmittel ein solches verwendet wird, das unter Einwirkung energiereicher Strahlung durch radikalische und/oder kationische Polymerisation härtbare Bindemittel enthält.</p>			

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland			TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	NZ	Neuseeland		
CM	Kamerun			PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

Verfahren zur mehrschichtigen Lackierung von Substraten

- 5 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur mehrschichtigen Lackierung von Substraten mit einer farb- und/oder effektgebenden Basislack- und einer Klarlackschicht, welches insbesondere Anwendung findet auf dem Gebiet der Fahrzeug- und Fahrzeugteilelackierung und insbesondere zur Reparaturlackierung.
- 10 Mehrschichtige Fahrzeugreparaturlackierungen bestehen im allgemeinen aus einer Basislack/Klarlack-Deckschichtlackierung, die auf gegebenenfalls mit Grundierungen, Füllern oder weiteren Beschichtungsmitteln vorbeschichtete Substrate aufgebracht wird.
- 15 Aus ökologischen Gründen ist man bestrebt, auch in der Fahrzeugreparaturlackierung die Lösemittlemission der Beschichtungsmittel zu reduzieren. Insbesondere eine Reduzierung des Lösemittelanteiles in Basislacken, speziell in Effektbasislacken, die mit etwa 80 Gew.-% einen hohen Anteil organischer Lösemittel aufweisen, bringt einen effektiven Beitrag zur Senkung der Lösemittlemission der Gesamtlackierung.
- 20 Es sind bereits Wasserbasislacke für den Einsatz in der Fahrzeugreparaturlackierung entwickelt worden. Die mit diesen Wasserbasislacken erhaltenen Beschichtungen entsprechen jedoch noch nicht in allen Punkten dem Eigenschaftsniveau konventioneller Basislacke. Beispielsweise sind Wasserfestigkeit, Härte und Zwischenschichthaftung noch unzureichend ausgebildet. Außerdem muß beim Einsatz
- 25 von Wasserbasislacken eine verlängerte Trockenzeit in Kauf genommen werden, was die Effektivität beispielsweise in einer Lackierwerkstatt beeinträchtigt.
- Es ist bereits bekannt, in der Fahrzeuglackierung mittels energiereicher Strahlung härtbare Beschichtungsmittel einzusetzen.
- 30 In der EP-A-000 407 werden strahlenhärtbare Überzugsmittel beschrieben auf Basis eines mit Acrylsäure veresterten OH-funktionellen Polyesterharzes, einer

Vinylverbindung, eines Photoinitiators und eines Polyisocyanates. In einem 1. Härtungsschritt erfolgt die Strahlenhärtung mittels UV-Licht und in einem 2. Härtungsschritt erhält der Überzug durch die OH/NCO-Vernetzung seine Endhärte. Der 2. Härtungsschritt kann bei 130 - 200°C oder über mehrere Tage bei

5 Raumtemperatur erfolgen.

Die EP-A-540 884 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung einer Mehrschichtlackierung für die Kraftfahrzeugserienlackierung durch Auftrag einer Klarlackschicht auf eine getrocknete bzw. gehärtete Basislackschicht, wobei das

10 Klarlackbeschichtungsmittel durch radikalische und/oder kationische Polymerisation härtbare Bindemittel enthält, und die Härtung mittels energiereicher Strahlung durchgeführt wird. Nach Bestrahlung der Klarlackschicht erfolgt der Einbrennprozeß, wobei Basislack und Klarlack gemeinsam bei z.B. 80 - 160°C eingebrannt werden.

In der EP-A-247 563 werden mittels UV-Strahlung härtbare Klarlacke beschrieben auf Basis einer poly(meth)acryloylfunktionellen Verbindung, eines

15 Polyolmono(meth)acrylates, eines Polyisocyanates, eines Lichtstabilisators und eines Photoinitiators. Ein Teil der strahlenhärtbaren Bindemittel enthält hier noch Hydroxyfunktionen, die mit dem vorhandenen Polyisocyanat reagieren können und

20 eine zusätzliche Härtungsmöglichkeit bieten.

Die US-A-4 668 529 beschreibt ein mittels UV-Strahlung härtpbares 1K-Füllerbeschichtungsmittel für die Reparaturlackierung. Das Bindemittel basiert auf Tripropylenglykoltriacrylat und Trimethylpropantriacrylat. Zusätzlich ist ein

25 Epoxidharz auf Basis eines Bisphenol A-Diglycidylethers enthalten.

Aufgabe der Erfindung war es, ein Verfahren zur Herstellung einer mehrschichtigen Lackierung, insbesondere Reparaturlackierung bereitzustellen, welches im Gesamtaufbau eine erhebliche Reduzierung der Lösemittelemission ermöglicht und

30 kurze Trockenzeiten aufweist. Außerdem sollen sehr gute Wasserfestigkeit und Härte sowie sehr gute Zwischenschichthaftung und Anlöserresistenz des Basislackes gegenüber darunter und darüber liegenden Lackschichten gewährleistet sein.

Die Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung einer mehrschichtigen Lackierung, bei dem auf ein gegebenenfalls mit einem Grundierungs- und/oder Füllerbeschichtungsmittel und/oder weiteren Beschichtungsmitteln vorbeschichtetes Substrat ein farb- und/oder effektgebendes Basislackbeschichtungsmittel aufgebracht wird und anschließend auf die farb- und/oder effektgebende Basislackschicht eine Klarlackschicht appliziert wird, dadurch gekennzeichnet, daß als farb- und/oder effektgebendes Basislackbeschichtungsmittel ein solches verwendet wird, das unter Einwirkung energiereicher Strahlung durch radikalische und/oder kationische Polymerisation härtbare Bindemittel enthält.

Es war überraschend und aus dem Stand der Technik nicht herleitbar, daß die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen Mehrschichtlackierungen bezüglich solcher Eigenschaften wie Härte, Kratzfestigkeit, Wasser- und Chemikalienbeständigkeit, das gleiche hohe für eine Lackierung, insbesondere eine Reparaturlackierung erforderliche, Eigenschaftsniveau zeigen, wie Mehrschichtlackierungen, die mit für die Fahrzeug(reparatur)lackierung üblichen Basislack/Klarlackschichten erstellt wurden. Ebenso überraschend war, daß verschiedene Eigenschaften, wie z.B. Zwischenschichthaftung, Anlöserresistenz gegenüber darunter- oder darüberliegenden Lackschichten, Kraftstoff-, Baumharz- und Pankreatinbeständigkeit, noch erheblich verbessert werden konnten.

Bei den im erfindungsgemäßen Verfahren einsetzbaren farb- und/oder effektgebenden Basislacken handelt es sich Beschichtungsmittel, die mittels energiereicher Strahlung über eine radikalische und/oder kationische Polymerisation vernetzen. Es kann sich dabei um festkörperreiche wäßrige Systeme handeln, beispielsweise mit einem Festkörpergehalt von 50 bis 95 Gew.-%, die als Emulsion vorliegen, die Systeme können jedoch auch in lösemittelhaltiger Form vorliegen. Es kann sich jedoch auch um 100 %ige Beschichtungsmittel handeln, die ohne Lösungsmittel und ohne Wasser appliziert werden können.

Als mittels energiereicher Strahlung härtbare Bindemittel können in den im

erfindungsgemäßen Verfahren einsetzbaren Basislacken alle üblichen strahlenhärtbaren Bindemittel oder deren Mischungen eingesetzt werden, die dem Fachmann bekannt und in der Literatur beschrieben sind. Es handelt sich entweder um durch radikalische oder durch kationische Polymerisation vernetzbare Bindemittel. Bei ersteren entstehen durch Einwirkung von energiereicher Strahlung auf die Photoinitiatoren Radikale, die dann die Vernetzungsreaktion auslösen. Bei den kationisch härtenden Systemen werden durch die Bestrahlung aus Initiatoren Lewis-Säuren gebildet, die dann ihrerseits die Vernetzungsreaktion auslösen.

Bei den radikalisch härtenden Bindemitteln kann es sich z.B. um Prepolymere oder Oligomere, die radikalisch polymerisierbare olefinische Doppelbindungen im Molekül aufweisen, handeln. Beispiele für Prepolymere oder Oligomere sind (meth)acrylfunktionelle (Meth)acrylcopolymere, Epoxidharz(meth)acrylate, Polyester(meth)acrylate, Polyether(meth)acrylate, Polyurethan(meth)acrylate,, Amino(meth)acrylate, Silikon(meth)acrylate, Melamin(meth)acrylate, ungesättigte Polyurethane oder ungesättigte Polyester. Die zahlenmittlere Molmasse (M_n) dieser Verbindungen liegt bevorzugt bei 200 bis 10000. Die Bindemittel können einzeln oder im Gemisch eingesetzt werden.

Die Prepolymere können in Kombination mit Reaktivverdünnern, d.h. reaktiven polymerisierbaren flüssigen Monomeren, vorliegen. Die Reaktivverdünner werden im allgemeinen in Mengen von 1 - 50 Gew.-%, bevorzugt 5 - 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht von Prepolymer und Reaktivverdünner, eingesetzt. Die Reaktivverdünner können mono-, di- oder polyungesättigt sein. Beispiele für monounengesättigte Reaktivverdünner sind: (Meth)acrylsäure und deren Ester, Maleinsäure und deren Halbester, Vinylacetat, Vinylether, substituierte Vinylharnstoffe, Styrol, Vinyltoluol. Beispiele für diungesättigte Reaktivverdünner sind: Di(meth)acrylate wie Alkylenglykol-di(meth)acrylat, Polyethylenglykol-di(meth)acrylat, 1,3-Butandiol-di(meth)acrylat, Vinyl(meth)acrylat, Allyl(meth)acrylat, Divinylbenzol, Dipropylenglykol-di(meth)acrylat, Hexandiol-di(meth)acrylat. Beispiel für polyungesättigte Reaktivverdünner sind: Glycerin-tri(meth)acrylat, Trimethylolpropan-tri(meth)acrylat, Pentaerythrit-tri(meth)acrylat, Pentaerythrit-

tetra(meth)acrylat. Die Reaktivverdünner können einzeln oder im Gemisch eingesetzt werden. Bevorzugt werden als Reaktivverdünner Diacrylate wie z.B. Dipropylenglykoldiacrylat, Tripropylenglykoldiacrylat und/oder Hexandioldiacrylat eingesetzt.

5

10

15

Als Bindemittel für kationisch polymerisierbare Systeme können die üblichen dem Fachmann bekannten und in der Literatur beschriebenen Bindemittel eingesetzt werden. Es kann sich dabei beispielsweise um polyfunktionelle Epoxyoligomere, die mehr als zwei Epoxygruppen im Molekül enthalten, handeln. Es handelt sich beispielsweise um Polyalkylenglykoldiglycidylether, hydrierte Bisphenol-A-Glycidylether, Epoxyurethanharze, Glycerintriglycidylether, Diglycidylhexahydrophthalat, Diglycidylester von Dimersäuren, epoxidierte Derivate des (Methyl)cyclohexens, wie z.B. 3,4-Epoxycyclohexyl-methyl(3,4-epoxycyclohexan)carboxylat oder epoxidiertes Polybutadien. Das Zahlenmittel der Molmasse (M_n) der Polyepoxidverbindungen liegt bevorzugt unter 10000. Es können auch Reaktivverdünner, wie z.B. Cyclohexenoxid, Butenoxid, Butandioldiglycidylether oder Hexandioldiglycidylether, eingesetzt werden.

20

Die unter Strahleneinwirkung härtenden Bindemittelsysteme enthalten Photoinitiatoren. Geeignete Photoinitiatoren sind beispielsweise solche, die im Wellenlängenbereich von 190 bis 600 nm absorbieren.

25

30

Beispiele für Photoinitiatoren für radikalisch härtende Systeme sind Benzoin und -derivate, Acetophenon, und -derivate, wie z.B. 2,2-Diacetoxyacetophenon, Benzophenon und -derivate, Thioxanthon und -derivate, Anthrachinon, 1-Benzoylcyclohexanol, phosphororganische Verbindungen, wie z.B. Acylphosphinoxide. Die Photoinitiatoren werden beispielsweise in Mengen von 0,1-7 Gew.-%, bevorzugt 0,5 - 5 Gew.-% eingesetzt, bezogen auf die Summe von radikalisch polymerisierbaren Prepolymeren, Reaktivverdünnern und Photoinitiatoren. Die Photoinitiatoren können einzeln oder in Kombination eingesetzt werden. Außerdem können weitere synergistische Komponenten, z.B. tertiäre Amine, eingesetzt werden.

Photoinitiatoren für kationisch härtende Systeme sind Substanzen, die als Oniumsalze bekannt sind, welche unter Strahleneinwirkung photolytisch Lewis-Säuren freisetzen. Beispiele hierfür sind Diazoniumsalze, Sulfoniumsalze oder Jodoniumsalze. Bevorzugt sind Triarylsulfoniumsalze. Die Photoinitiatoren für kationisch härtende Systeme können in Mengen von 0,5 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Summe von kationisch polymerisierbaren Prepolymeren, Reaktivverdünnern und Initiatoren, einzeln oder als Gemische eingesetzt werden.

Zur Herstellung der mittels energiereicher Strahlung härtbaren Basislacke können verschiedene radikalisch härtende Systeme, verschiedene kationisch härtende Systeme oder radikalisch und kationisch härtende Systeme miteinander kombiniert werden. Bevorzugt werden radikalisch härtende Systeme eingesetzt. Bevorzugte radikalisch härtende Bindemittel sind solche auf Basis von Polyurethan(meth)acrylaten, Polyester(meth)acrylaten und (meth)acrylfunktionellen Poly(meth)acrylaten. Besonders bevorzugt werden solche auf Basis von aliphatischen Polyurethan(meth)acrylaten und/oder aliphatischen (meth)acrylfunktionellen Poly(meth)acrylaten.

Die im erfindungsgemäßen Verfahren einsetzbaren Basislacke können neben den mittels energiereicher Strahlung härtbaren Bindemitteln noch Bindemittel enthalten, die nach anderen Mechanismen härten bzw. trocknen. Die Menge solcher zusätzlicher Bindemittel liegt beispielsweise bei bis zu 50 Gew.-%, bezogen auf das UV-härtende Bindemittel. So können z.B. zusätzlich physikalisch trocknende Bindemittel oder chemisch vernetzbare Bindemittel enthalten sein. Bei den physikalisch trocknenden Bindemitteln handelt es sich beispielsweise um dem Fachmann geläufige Polyurethan-, Polyurethanharnstoff-, Polyester-, Polyesterurethan- und/oder Polyacrylatharze, die gegebenenfalls in Kombination mit Melaminharzen oder Celluloseestern vorliegen können. Es kann sich auch um Modifizierungen der genannten Harze handeln, z.B. um acrylierte oder siliziummodifizierte Polyurethanharze und/oder Polyesterharze oder um sogenannte Schoßpolymerisate, d.h. um in Gegenwart von z.B. Polyestern oder Polyurethanen hergestellte Acrylatcopolymere. Als chemisch vernetzbare Bindemittel können beispielsweise zweikomponentige Bindemittelsysteme auf Basis einer hydroxyfunktionellen und einer isocyanatfunktionellen Komponente, einer

hydroxyfunktionellen und einer Anhydridkomponente oder einer Polyamin- und einer acryloylfunktionellen Komponente eingesetzt werden. Bei den zusätzlich einsetzbaren Bindemitteln kann es sich um solche auf wäßriger oder Lösemittelbasis handeln. Die beispielhaft genannten Bindemittelsysteme sind dem Fachmann bekannt und in der Literatur ausführlich beschrieben. Werden in den Basislacken neben den strahlenhärtenden Bindemitteln noch weitere Bindemittel eingesetzt, dann können solche auf Basis einer hydroxyfunktionellen und einer isocyanatfunktionellen Komponente bevorzugt eingesetzt werden.

Die im erfindungsgemäßen Verfahren einsetzbaren Basislackbeschichtungsmittel enthalten farb- und/oder effektgebende Pigmente. Als farbgebende Pigmente sind alle lacküblichen Pigmente organischer oder anorganischer Natur geeignet. Beispiele für anorganische oder organische Farbpigmente sind Titandioxid, mikronisiertes Titandioxid, Eisenoxidpigmente, Ruß, Azopigmente, Phthalocyaninpigmente, Chinacridon- und Pyrrolopyrrolpigmente.

Die Effektpigmente zeichnen sich insbesondere durch einen plättchenartigen Aufbau aus. Beispiele für Effektpigmente sind: Metallpigmente, z.B. aus Aluminium, Kupfer oder anderen Metallen; Interferenzpigmente, wie z.B. metalloxidbeschichtete Metallpigmente, z.B. titandioxidbeschichtetes oder mischoxidbeschichtetes Aluminium, beschichteter Glimmer, wie z.B. titandioxidbeschichteter Glimmer und Graphiteffektpigmente. Vorteilhaft können, beispielsweise zur Verbesserung der Härte, UV-härthabe Pigmente und gegebenenfalls auch Füllstoffe eingesetzt werden. Es handelt sich hierbei um mit strahlenhärtbaren Verbindungen, z.B. acrylfunktionellen Silanen, gecoatete Pigmente/Füllstoffe, die somit in den Strahlenhärteprozess mit einbezogen werden.

Die im erfindungsgemäßen Verfahren einsetzbaren Basislackbeschichtungsmittel können Füllstoffe und/oder lackübliche Additive enthalten. Bei den Additiven handelt es sich um die üblichen auf dem Lacksektor einsetzbaren Additive. Beispiele für solche Additive sind Verlaufsmittel, z.B. auf der Basis von (Meth)acryl-Homopolymerisaten oder Silikonölen, rheologiebeeinflussende Mittel, wie

hochdisperse Kieselsäure oder polymere Harnstoffverbindungen, Verdicker, wie anvernetzte Polycarbonsäure oder Polyurethane, Antischaummittel, Netz- und Elastifizierungsmittel sowie Lichtschutzmittel. Beispiele für Füllstoffe sind Siliciumdioxid, Bariumsulfat und Talkum. Die Additive und Füllstoffe werden in üblichen, dem Fachmann geläufigen Mengen eingesetzt.

Die im erfindungsgemäßen Verfahren einsetzbaren Basislacke können lösemittelfrei formuliert werden. Ihr Festkörpergehalt beträgt dann 100 Gew.-%. Die Basislacke können jedoch auch geringe Mengen organische Lösemittel und/oder Wasser enthalten. Bei den Lösemitteln handelt es sich um übliche lacktechnische Lösemittel. Diese können aus der Herstellung der Bindemittel stammen oder werden separat zugegeben. Beispiele für solche Lösemittel sind ein- oder mehrwertige Alkohole, z.B. Propanol, Butanol, Hexanol; Glykolether oder -ester, z.B. Diethylenglykoldialkylether, Dipropylenglykoldialkylether, jeweils mit C1- bis C6-Alkyl, Ethoxypropanol, Butylglykol; Glykole, z.B. Ethylenglykol, Propylenglykol und deren Oligomere, Ester, wie z.B. Butylacetat, Amylacetat, Alkylpyrrolidone, z.B. N-Methylpyrrolidon sowie Ketone, z.B. Methylethylketon, Aceton, Cyclohexanon; aromatische oder aliphatische Kohlenwasserstoffe, z.B. Toluol, Xylol oder lineare oder verzweigte aliphatische C6-C12-Kohlenwasserstoffe.

Der Auftrag der farb- und/oder effektgebenden Basislacksschicht erfolgt im erfindungsgemäßen Verfahren auf gegebenenfalls vorbeschichtete Substrate. Bevorzugte Substrate sind Metall- oder Kunststoffsubstrate. Bevorzugt werden die Basislacke auf übliche Grundierungs-, Füller- oder weitere Zwischenschichten, wie sie für die Mehrschichtlackierung auf dem Kraftfahrzeugsektor verwendet werden, appliziert. Insbesondere werden sie auf eine im Rahmen der Fahrzeugreparaturlackierung bereits vorbeschichtete Fahrzeugkarosse bzw. deren Teile aufgebracht. Die Applikation erfolgt nach bekannten Methoden, bevorzugt mittels Spritzauftrag.

Der Basislack kann beispielsweise auf übliche lösemittel- oder wasserbasierende Füller-, Grundierungs- oder weitere Zwischenschichten aufgebracht werden. Die

Füller-, Grundierungs- oder Zwischenschichten können dabei bereits ausgehärtet oder vorgetrocknet bzw. zwischengetrocknet sein. D.h., der Basislack kann z.B. auf eine Altlackierung, eine ausgehärtete Reparaturlackierung, eine mittels IR-Strahlung vorgetrocknete oder naß-in-naß, gegebenenfalls nach kurzem Ablüften, auf eine
5 Reparaturlackierung der oben beispielhaft genannten Art aufgebracht werden.

Die zur Herstellung der Füller-, Grundierungs- oder Zwischenschichten eingesetzten Beschichtungsmittel können auf den für die Fahrzeuglackierung üblichen und geeigneten physikalisch trocknenden oder chemisch vernetzenden Bindemittelsystemen
10 basieren. Beispiele für physikalisch trocknende Bindemittel sind lösemittel- oder wasserbasierende Polyurethan-, Polyurethanharnstoff-, Polyester-, Polyesterurethane oder Polyacrylatharze, sowie deren Modifizierungen. Beispiele für lösemittel- oder wasserbasierende chemisch vernetzende Bindemittel sind Systeme auf Basis oxidativ trocknender Harze, peroxidhärtender ungesättigter Polyester und säurehärtender
15 Polyvinylbutyrale sowie auf Basis hydroxylgruppenhaltiger Bindemittel, die mit isocyanat-, aminofunktionellen oder anhydridfunktionellen Komponenten vernetzbar sind, auf Basis von Epoxid/Polyamin- oder Acryloyl/Polyamin-Systemen.

Nach Applikation des im erfindungsgemäßen Verfahren einsetzbaren Basislackes auf
20 einen der vorstehend genannten Untergründe wird der Basislack, gegebenenfalls nach einer kurzen Ablüftphase, energiereicher Strahlung, bevorzugt UV-Strahlung ausgesetzt. UV-Strahlenquellen sind bevorzugt solche mit Emissionen im Wellenlängenbereich von 180 bis 420 nm, insbesondere von 200 bis 400 nm.

Beispiele für derartige UV-Strahlungsquellen sind gegebenenfalls dotierte
25 Quecksilberhochdruck-, Mitteldruck- und Niederdruckstrahler, Gasentladungsröhren, wie z.B. Xenonniederdrucklampen, gepulste und ungepulste UV-Laser, UV-Punktstrahler, wie z.B. UV-emittierende Dioden und Schwarzlichtröhren. Bevorzugt erfolgt die Bestrahlung mit gepulster UV-Strahlung. Als Strahlungsquelle werden dann besonders bevorzugt sogenannte Hochenergieelektronen-Blitzeinrichtungen (kurz
30 : UV-Blitzlampen) eingesetzt. Bevorzugte UV-Blitzlampen emittieren Licht einer Wellenlänge von 200 bis 900 nm mit einem Maximum bei etwa 300 bis 500 nm. Die

UV-Blitzlampen enthalten bevorzugt eine Mehrzahl von Blitzröhren, beispielsweise mit inertem Gas, wie Xenon, gefüllte Quarzröhren. Die UV-Blitzlampen sollen an der Oberfläche des zu härtenden Überzuges eine Beleuchtungsstärke von mindestens 10 Megalux, bevorzugt von 10 - 80 Megalux pro Blitzentladung bewirken. Die elektrische Leistung pro Blitzentladung soll bevorzugt 1 - 10 kJoule betragen. Bei den UV-Blitzlampen handelt es sich bevorzugt um transportable Einrichtungen, die direkt vor einer auszubessernden Schadstelle positioniert werden können. Einsetzbare UV-Blitzlampen sind beispielsweise beschrieben in den WO-A-9411123 und in der EP-A-525 340. UV-Blitzlampen sind im Handel erhältlich. Es können je nach anwendungstechnischen Gegebenheiten und Notwendigkeiten ein oder mehrere UV-Blitzlampen eingesetzt werden.

Die Härtung der Basislackschichten kann durch eine Mehrzahl aufeinanderfolgender Blitzentladungen erfolgen. Bevorzugt werden 1 bis 40 aufeinanderfolgende Blitzentladungen ausgelöst. Der Abstand der UV-Blitzlampe zur zu bestrahlenden Substratoberfläche kann dabei 5 - 50 cm, bevorzugt 10 - 25 cm, besonders bevorzugt 15 - 20 cm betragen. Die Abschirmung der UV-Lampen zur Vermeidung von Strahlungsaustritt kann dabei z.B. durch Verwendung eines entsprechend ausgekleideten Schutzgehäuses um die transportable Lampeneinheit oder mit Hilfe anderer, dem Fachmann bekannter Sicherheitsmaßnahmen, erfolgen.

Die Bestrahlungsdauer liegt insgesamt im Bereich weniger Sekunden, beispielsweise im Bereich von 3 Millisekunden bis 400 Sekunden, bevorzugt von 4 bis 160 Sekunden, je nach Anzahl der gewählten Blitzentladungen. Die Blitze können beispielsweise ca. alle 4 Sekunden ausgelöst werden. Die UV-Blitzlampen sind jederzeit sofort einsatzbereit, d.h. sie bedürfen keiner Einbrennzeit und können zwischen zwei zeitlich etwas auseinanderliegenden Härtungs- bzw. Bestrahlungsvorgängen ausgeschaltet bleiben, ohne daß sich beim erneuten Bestrahlungsvorgang durch eine Einbrennphase Zeiteinbußen ergeben.

Sind in den erfindungsgemäß einsetzbaren Basislacken neben den strahlenhärtbaren Bindemitteln weitere physikalisch trocknende und/oder chemisch vernetzbare

Bindemittel enthalten, so reichen die mittels der UV-Bestrahlung (UV-Blitzlampen) erzeugten Temperaturen auf der Beschichtung im allgemeinen aus, um die zusätzlichen vorhandenen Bindemittel auszuhärten. Ein separater Härtungsschritt ist nicht erforderlich.

- 5 Im erfindungsgemäßen Verfahren wird auf die Basislacksschicht entweder nach vollständiger Härtung oder naß-in-naß, gegebenenfalls nach kurzem Ablüften, ein Klarlacküberzug aufgebracht. Als Klarlacke sind alle in der Fahrzeuglackierung, insbesondere der Reparaturlackierung, üblichen und dem Fachmann bekannten lösemittel- oder wasserbasierenden Klarlacke geeignet. Beispiele hierfür sind
- 10 lösemittelbasierende oder wäßrige Klarlacke auf Basis hydroxylgruppenhaltiger und/oder aminogruppenhaltiger Bindemittel und Polyisocyanatvernetzer sowie auf Basis aminogruppenhaltiger und acryloylfunktioneller Bindemittel. Die Härtung der Klarlacksschicht kann bei Raumtemperatur oder forciert bei beispielsweise 40 - 80 °C erfolgen.
- 15 Bevorzugt werden im erfindungsgemäßen Verfahren lösemittelbasierende oder wäßrige Klarlackbeschichtungsmittel auf Basis von hydroxylgruppenhaltigen Bindemitteln und Polyisocyanatvernetzern eingesetzt.
- Besonders bevorzugt werden im erfindungsgemäßen Verfahren im Basislack radikalisch härtbare aliphatische Polyurethan(meth)acrylate und/oder aliphatische
- 20 (meth)acrylfunktionelle Poly(meth)acrylate eingesetzt und als Klarlack auf Lösemittel basierende oder wäßrige Klarlacke auf Basis von hydroxylgruppenhaltigen Bindemitteln und Polyisocyanatvernetzern.
- Eine weitere bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, als Klarlack einen solchen einzusetzen, der mittels energiereicher Strahlung
- 25 härtbare Bindemittel enthält. Bei den mittels energiereicher Strahlung härtbaren Bindemitteln handelt es sich beispielsweise um die vorstehend bereits beschriebenen strahlenhärtbaren Bindemittel, die im Basislack eingesetzt werden können. Besonders bevorzugt werden im Basislack und im Klarlack mittels energiereicher Strahlung härtbare Bindemittel auf Basis von aliphatischen Polyurethan(meth)acrylaten und/oder
- 30 (meth)acrylfunktionellen Poly(meth)acrylaten eingesetzt. Der Klarlack kann naß-in-naß, gegebenenfalls nach kurzem Ablüften, auf den unausgehärteten Basislack aufgebracht werden. Dann erfolgt die Bestrahlung mit UV-Strahlen, wobei Basislack und Klarlack

in einem Arbeitsschritt gemeinsam gehärtet werden. Es ist jedoch auch möglich, zunächst den Basislack mit der entsprechend notwendigen Anzahl von Blitzentladungen zwischenzuhärten oder vollständig zu härten, anschließend den Klarlack zu applizieren und der UV-Strahlung auszusetzen.

5 Werden im erfindungsgemäßen Verfahren strahlenhärtbare Klarlacke eingesetzt, können vorteilhafterweise neben den für einen Klarlack üblichen Additiven zur Erhöhung der Kratzfestigkeit spezielle gecoatete transparente Füllstoffe enthalten sein. Als Füllstoffe kommen hier z.B. micronisiertes Aluminiumoxid oder micronisiertes Siliciumoxid in Frage. Diese transparenten Füllstoffe sind mit Verbindungen gecoatet, 10 die UV-härtbare Gruppen enthalten, z.B. mit acrylfunktionellen Silanen, und werden somit bei der Strahlenhärtung des Klarlackes mit einbezogen. Die Füllstoffe sind als Handelsprodukte, z.B. unter dem Namen AKTISIL[®], erhältlich.

Mit dem erfindungsgemäße Verfahren erhält man Mehrschichtüberzüge mit großer Härte, hoher Kratzfestigkeit und hohem Glanz. Die einzelnen Lackschichten zeigen 15 eine sehr gute Zwischenschichthaftung, und Anlöseresistenz gegenüber darunter bzw. darüberliegenden Lackschichten. Besonders gut ausgeprägt sind letztgenannte Eigenschaften, wenn im Mehrschichtaufbau neben dem Basislack auch die Klarlackschicht mittels energiereicher Strahlung härtbare Bindemittel enthält und für beide Lackschichten die gleichen strahlenhärtbaren Bindemittel und/oder 20 Reaktivverdünner eingesetzt werden.

Die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen Beschichtungen entsprechen ansonsten den Anforderungen an einen Reparaturlackaufbau auf dem Gebiet der Fahrzeuglackierung. Die Trocknung bzw. Härtung der Beschichtungen, insbesondere des Basislack/Klarlack-Aufbaus erfolgt im Vergleich zu in üblicher Weise 25 getrockneten bzw. gehärteten Reparaturlackaufbauten in stark verkürzter Zeit. Beispielsweise ist es möglich, den Trocknungs- bzw. Härtungsprozeß für den Basislack/Klarlackaufbau innerhalb von ca. 5 - 15 Minuten, bevorzugt 5 - 10 Minuten, zu beenden.

Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, daß in solchen 30 Fällen, wo aus technologischen oder ökonomischen Gründen auf einen Klarlack im Mehrschichtaufbau verzichtet werden muß bzw. soll, z.B. bei der Lackierung von Fahrzeuginnenbereichen, wie Motorraum, Kofferraum, Türfalze, oder bei der

Lackierung strukturierter Kunststoffoberflächen, problemlos der Klarlack weggelassen werden kann. Der mittels energiereicher Strahlung gehärtete Basislack erfüllt ohne weiteres und ohne jegliche Modifizierung die Funktion des Klarlackes, z.B. bezüglich Härte und Kratzfestigkeit.

5 Das erfindungsgemäße Verfahren kann vorteilhaft eingesetzt werden in der Fahrzeugreparaturalackierung, insbesondere von Fahrzeugteilen, kleineren Schadstellen und zum Spotrepair.

Die Erfindung soll an Hand der folgenden Beispiele erläutert werden.

10 Beispiele

Herstellung eines Basislackes

Folgende Komponenten wurden miteinander vermischt und mittels Schnellrührer einige Minuten dispergiert (alle Angaben beziehen sich auf das Gewicht):

15

476 Teile eines handelsüblichen aliphatischen Polyurethanacrylates

13 Teile eines handelsüblichen Verlaufsmittels

223 Teile Titandioxid

25 Teile einer Mischung handelsüblicher Photoinitiatoren (Arylphosphinoxid- und Acetophenonderivate)

20

110 Teile Butylacetat

Herstellung eines Klarlackes

Folgende Komponenten wurden miteinander vermischt und mittels Schnellrührer einige Minuten dispergiert (alle Angaben beziehen sich auf das Gewicht):

25

114 Teile eines handelsüblichen aliphatischen Polyurethanacrylates

0,3 Teile eines handelsüblichen Verlaufsmittels

7,2 Teile einer Mischung handelsüblicher Photoinitiatoren (Arylphosphinoxid- und Acetophenonderivate)

30

44 Teile Butylacetat

1 Teil eines handelsüblichen Lichtschutzmittels (HALS-Typ)

1 Teil eines handelsüblichen UV-Absorbers (Benzotriazol-Typ)

Erstellung eines Mehrschichtaufbaus

Der wie vorstehend beschrieben hergestellte Basislack wurde auf KTL-grundierte und mit üblichen lösemittelbasierenden 2K-Polyurethanfüllern beschichtete Bleche in einer resultierenden Trockenfilmschichtdicke von ca. 60 μm aufgebracht. Nach kurzer Abluftzeit bei Raumtemperatur wird die Basislackschicht der Bestrahlung durch eine UV-Blitzlampe (3500 Ws) ausgesetzt. Es wird mit 20 Blitzen (ca. 80 s) bestrahlt.

Anschließend wird in einer ersten Variante der wie vorstehend beschrieben hergestellte Klarlack in einer resultierenden Trockenfilmschichtdicke von ca. 60 μm aufgebracht. Nach kurzer Abluftzeit bei Raumtemperatur wird die Klarlackschicht der Bestrahlung durch eine UV-Blitzlampe (3500 Ws) ausgesetzt. Es wird mit 20 Blitzen (ca. 80 s) bestrahlt.

In einer zweiten Variante wird der ausgehärtete Basislack mit einem lösemittelbasierenden üblichen 2K-Polyurethan-Klarlack überlackiert und in üblicher Weise gehärtet.

Nachfolgend sind die Ergebnisse der lacktechnischen Untersuchungen dargestellt:

Eigenschaft	erfindungsgemäßer Mehrschichtaufbau aus	
	UV-Basislack/UV-Klarlack	UV-Basislack/2K-Klarlack
Beständigkeit (1) gegenüber:		
Kraftstoff	0	3-4
Baumharz	0-1	2
Pankreatin	3	4
HCl	0	0
H ₂ SO ₄ 10 %ig	0	0
NaOH	0	0
Feucht/Warm-Test (2) (3)	0/0	
Haftung (4)	0-1	
Haftung (4) nach		
Feucht/Warm-Test (2)	0-1	

(1) VDA-Test entsprechend VDA-Prüfblatt 621/612

5

(2) Feucht/Warm-Test nach DIN 50017

(3) Beurteilung der Blasenbildung nach DIN 53209

10

(4) Gitterschnitt in Anlehnung an DIN 53151

15

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer mehrschichtigen Lackierung, bei dem auf ein gegebenenfalls mit einem Grundierungs- und/oder Füllerbeschichtungsmittel und/oder weiteren Beschichtungsmitteln vorbeschichtetes Substrat ein farb- und/oder effektgebendes Basislackbeschichtungsmittel aufgebracht wird und anschließend auf die farb- und/oder effektgebende Basislackschicht eine Klarlackschicht appliziert wird, dadurch gekennzeichnet, daß als farb- und/oder effektgebendes Basislackbeschichtungsmittel ein solches verwendet wird, das unter Einwirkung energiereicher Strahlung durch radikalische und/oder kationische Polymerisation härtbare Bindemittel enthält.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Härtung mittels gepulster UV-Strahlung erfolgt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2 dadurch gekennzeichnet, daß als durch radikalische Polymerisation härtbare Bindemittel aliphatische Polyurethan(meth)acrylate und/oder aliphatische (meth)acrylfunktionelle (Meth)acrylpolymere verwendet werden.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß auch für die Klarlackschicht ein durch energiereiche Strahlung härtpbares Bindemittel eingesetzt wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß es zur Reparaturlackierung von Substraten durchgeführt wird.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß es zur Reparaturlackierung von Kraftfahrzeugkarossen oder deren Teilen durchgeführt wird.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/EP 98/07070

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 B05D7/00 B05D3/06 B05D5/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 B05D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	DE 196 35 447 C (HERBERTS GMBH) 20 November 1997 see the whole document ---	1-6
X	GB 2 262 055 A (TUDOR HART GEORGE HENRY) 9 June 1993 see the whole document ---	1, 4-6
X	DE 195 10 363 C (HERBERTS GMBH) 17 October 1996 see the whole document ---	1, 3
P, X	EP 0 849 004 A (ROHM & HAAS) 24 June 1998 see the whole document ---	1
A	GB 2 210 291 A (KANSAI PAINT CO LTD) 7 June 1989 see the whole document ---	1, 4
-/--		

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

31 March 1999

Date of mailing of the international search report

08/04/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Brothier, J-A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 98/07070

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 202 803 A (COMMW OF AUSTRALIA) 26 November 1986 see the whole document -----	2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PCT/EP 98/07070

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 19635447 C	20-11-1997	AU 3527897 A CA 2214281 A EP 0826431 A JP 10085660 A	05-03-1998 28-02-1998 04-03-1998 07-04-1998
GB 2262055 A	09-06-1993	NONE	
DE 19510363 C	17-10-1996	NONE	
EP 0849004 A	24-06-1998	AU 4530697 A CA 2225027 A JP 10192781 A	25-06-1998 19-06-1998 28-07-1998
GB 2210291 A	07-06-1989	JP 1835483 C JP 2056278 A JP 1315375 A JP 1984123 C JP 6096140 B CA 1312506 A DE 3833225 A US 4960611 A	11-04-1994 26-02-1990 20-12-1989 25-10-1995 30-11-1994 12-01-1993 13-04-1989 02-10-1990
EP 0202803 A	26-11-1986	AU 581981 B AU 5682286 A BR 8602287 A CN 1009346 B DK 222286 A JP 62163775 A	09-03-1989 20-11-1989 21-01-1987 29-08-1990 15-11-1986 20-07-1987

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

In nationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/07070

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 B05D7/00 B05D3/06 B05D5/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 B05D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P, X	DE 196 35 447 C (HERBERTS GMBH) 20. November 1997 siehe das ganze Dokument	1-6
X	GB 2 262 055 A (TUDOR HART GEORGE HENRY) 9. Juni 1993 siehe das ganze Dokument	1, 4-6
X	DE 195 10 363 C (HERBERTS GMBH) 17. Oktober 1996 siehe das ganze Dokument	1, 3
P, X	EP 0 849 004 A (ROHM & HAAS) 24. Juni 1998 siehe das ganze Dokument	1
A	GB 2 210 291 A (KANSAI PAINT CO LTD) 7. Juni 1989 siehe das ganze Dokument	1, 4
-/-		



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

31. März 1999

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

08/04/1999

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Brothier, J-A

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

In tionale Aktenzeichen

PCT/EP 98/07070

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie:	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 202 803 A (COMMW OF AUSTRALIA) 26. November 1986 siehe das ganze Dokument -----	2

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/07070

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 19635447 C	20-11-1997	AU 3527897 A CA 2214281 A EP 0826431 A JP 10085660 A	05-03-1998 28-02-1998 04-03-1998 07-04-1998
GB 2262055 A	09-06-1993	KEINE	
DE 19510363 C	17-10-1996	KEINE	
EP 0849004 A	24-06-1998	AU 4530697 A CA 2225027 A JP 10192781 A	25-06-1998 19-06-1998 28-07-1998
GB 2210291 A	07-06-1989	JP 1835483 C JP 2056278 A JP 1315375 A JP 1984123 C JP 6096140 B CA 1312506 A DE 3833225 A US 4960611 A	11-04-1994 26-02-1990 20-12-1989 25-10-1995 30-11-1994 12-01-1993 13-04-1989 02-10-1990
EP 0202803 A	26-11-1986	AU 581981 B AU 5682286 A BR 8602287 A CN 1009346 B DK 222286 A JP 62163775 A	09-03-1989 20-11-1989 21-01-1987 29-08-1990 15-11-1986 20-07-1987